

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-128618
(P2003-128618A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 7 C 51/215		C 0 7 C 51/215	4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/02	1 0 2	B 0 1 J 31/02	1 0 2 Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 63/26		C 0 7 C 63/26	D 4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-326945(P2001-326945)
(22) 出願日 平成13年10月24日 (2001. 10. 24)

(71) 出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地
(72) 発明者 平井 成尚
兵庫県姫路市網干区高田720
(72) 発明者 寺田 正彦
兵庫県姫路市勝原区宮田680
(74) 代理人 100101362
弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

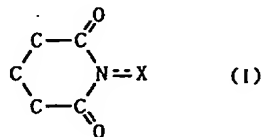
(54) 【発明の名称】 芳香族カルボン酸の製造法

(57) 【要約】

【課題】 特殊な反応設備を必要とすることなく、また多工程を経ることなく、効率よく芳香族カルボン酸を製造できる方法を提供する。

【解決手段】 本発明の芳香族カルボン酸の製造法は、下記式 (I)

【化1】



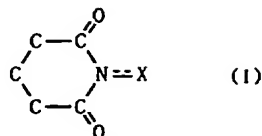
(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す) で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成された触媒の存在下、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を120℃以上の温度下、酸素により酸化して、対応する芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする。金属化合物を助触媒として用いてもよい。金属化合物として、コバルト化合物、マンガン化合物、これらの組み合わせ等が挙げられ

る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

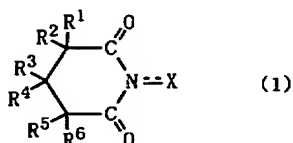
【化1】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成された触媒の存在下、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を120℃以上の温度下、酸素により酸化して、対応する芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項2】 イミド系化合物が、下記式(1)

【化2】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、又はR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい)で表される化合物である請求項1記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項3】 金属化合物を助触媒として用いる請求項1記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項4】 金属化合物がコバルト化合物及び/又はマンガン化合物である請求項3記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミドやポリエステル原料、精密化学品の中間原料等として有用な芳香族カルボン酸の製造法に関し、より詳細には、芳香環にアルキル基等を有する芳香族化合物を触媒の存在下で酸素により酸化して対応する芳香族カルボン酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族カルボン酸の製造法として、キシレン等の芳香環にアルキル基を有する芳香族化合物を、有機酸中、Co-Mn-Br系触媒の存在下で、分子状酸素により酸化する方法が知られている。しかし、この方法では腐食性の強い臭素を用いるため、特殊な材質の製造設備を使用する必要がある。

【0003】上記の方法において臭素を用いず、アセトアルデヒドの存在下で、芳香環にアルキル基を有する芳香族化合物を酸素により酸化して対応する芳香族カルボン酸を得る方法も知られている。しかし、この方法では多量の酢酸が副生するというデメリットがある。

【0004】p-キシレンを出発原料とし、p-トルイル酸、p-トルイル酸メチル及びテレフタル酸モノメチルを経由してテレフタル酸ジメチルエステルを製造する方法(Witten法)が知られている。しかし、この方法は工程が長く、しかもp-トルイル酸の酸化工程では反応に長時間を要するため、効率的な製造法とは言い難い。

【0005】特開平8-38909号公報及び特開平9-327626号公報には、分子状酸素により基質を酸化するための触媒として、特定構造を有するイミド化合物、又は前記イミド化合物と遷移金属化合物などによって構成された酸化触媒が提案されている。この触媒によれば、芳香環に結合しているアルキル基を温和な条件下で酸化することができる。しかし、触媒活性や触媒の安定性等の点で必ずしも満足できるものではない。また、芳香環にカルボキシ基に変換可能な基(アルキル基やその低次酸化基)が複数個結合している場合には、その複数個の基を効率よく酸化して芳香族ポリカルボン酸を生成させることも比較的困難である。

【0006】

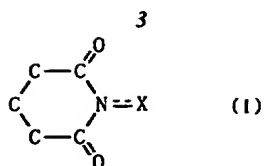
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特殊な反応設備を必要とすることなく、また多工程を経ることなく、効率よく芳香族カルボン酸を製造する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、触媒の活性を長期間維持できる芳香族カルボン酸の製造法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、芳香族ポリカルボン酸を効率よく製造できる方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定のイミド系化合物触媒の存在下で、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を酸素と反応させると、前記アルキル基又はその低次酸化基が酸化された対応する芳香族カルボン酸が収率よく生成することを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、下記式(1)

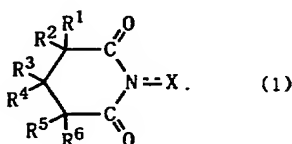
【化3】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成された触媒の存在下、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を120℃以上の温度下、酸素により酸化して、対応する芳香族カルボン酸を得ることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造法を提供する。

【0009】前記イミド系化合物には、下記式(1)

【化4】



(式中、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なつて、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、又はR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい)で表される化合物が含まれる。

【0010】上記方法においては、金属化合物を助触媒として用いてもよい。金属化合物として、例えば、コバルト化合物、マンガン化合物、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【0011】

【発明の実施の形態】
【イミド系化合物】本発明では、触媒として、前記式(1)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物を用いる。式(1)において、窒素原子とXとの結合は単結合又は二重結合である。このイミド系化合物は、分子中に、式(1)で表されるN-置換環状イミド骨格を複数個有していてもよい。

【0012】前記イミド系化合物の代表的な例として、前記式(1)で表されるイミド化合物が挙げられる。このイミド化合物において、置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、例え

4

ば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などの炭素数1~30程度(特に、炭素数1~20程度)の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。

【0013】アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、オクタデシルオキシ基などの炭素数1~30程度(特に、炭素数1~20程度)のアルコキシ基が含まれる。

【0014】置換オキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル基などのC₁₋₃₀アルコキシカルボニル基(特に、C₁₋₂₀アルコキシカルボニル基)；シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのシクロアルキルオキシカルボニル基(特に、3~20員シクロアルキルオキシカルボニル基)；フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基(特に、C₆₋₂₀アリールオキシカルボニル基)；ベンジルオキシカルボニル基などのアラルキルオキシカルボニル基(特に、C₇₋₂₁アラルキルオキシカルボニル基)などが挙げられる。

【0015】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピパロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル基などのC₁₋₃₀脂肪族アシル基(特に、C₁₋₂₀脂肪族アシル基)等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基；アセトアセチル基；シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基などが例示できる。

【0016】アシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、バレリルオキシ、ピパロイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ヘプタノイルオキシ、オクタノイルオキシ、ノナノイルオキシ、デカノイルオキシ、ラウロイルオキシ、ミリストイルオキシ、パルミトイルオキシ、ステアロイルオキシ基などのC₁₋₃₀脂肪族アシルオキシ基(特に、C₁₋₂₀脂肪族アシル

オキシ基)等の脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基; アセトアセチルオキシ基; シクロペンタンカルボニルオキシ、シクロヘキサンカルボニルオキシ基などのシクロアルカンカルボニルオキシ基等の脂環式アシルオキシ基; ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ基などの芳香族アシルオキシ基などが例示できる。

【0017】前記置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一又は異なっている。また、前記式

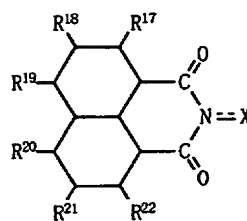
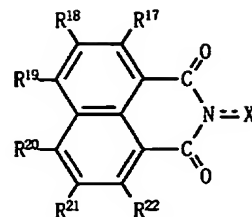
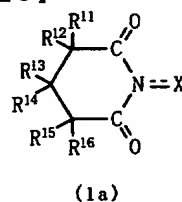
(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環(縮合環を含む)が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0018】前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、又は R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい。例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、又は R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示される6員のN-置換環状イミド基に対応する5員のN-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

【0019】好ましいイミド系化合物には、下記式で表

される化合物が含まれる。

【化5】



(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示す。 $R^{17} \sim R^{22}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^{17} \sim R^{22}$ は、隣接する基同士が結合して、式(1b)又は(1c)中に示される6員のN-置換環状イミド骨格、又は対応する5員のN-置換環状イミド骨格を形成していてもよい。Xは前記に同じ)

【0020】置換基 $R^{11} \sim R^{16}$ におけるハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ における対応する基と同様のものが例示される。

【0021】置換基 $R^{17} \sim R^{22}$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、置換オキシカルボニル基には、前記と同様の置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など)が含まれる。また、アシル基としては前記と同様のアシル基(脂肪族飽

和又は不飽和アシル基、アセトアセチル基、脂環式アシル基、芳香族アシル基等)などが例示され、アシルオキシ基としては前記と同様のアシルオキシ基(脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基、アセトアセチルオキシ基、脂環式アシルオキシ基、芳香族アシルオキシ基等)などが例示される。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^{17} \sim R^{22}$ は、通常、水素原子、炭素数1~4程度の低級アルキル基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0022】好ましいイミド系化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシグルタルイミド、N-ヒドロキシ- α 、 α -ジメチルグルタルイミド、N-ヒドロキシ- β 、 β -ジメチルグルタルイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-デカリンジカルボン酸イミド、N, N'-ジヒドロキシ-1, 8; 4, 5-デカリンテトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド(N-ヒドロキシナフタル酸イミド)、N, N'-ジヒドロキシ-1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなどが挙げられる。

【0023】前記イミド系化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンとを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により得ることができる。

【0024】特に好ましいイミド系化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシグルタルイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド、N, N'-ジヒドロキシ-1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなど)などである。

【0025】式(I)で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物は、反応において、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。前記イミド系化合物は反応系内で生成させてもよい。前記イミド系化合物は担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ペントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。前記イミド系化合物の担体への担持量は、担体100重量部に対して、例えば0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部程度である。

【0026】前記イミド系化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、反応成分(基質; 芳香族化合物)1モルに対して0.000001~1モル、好ましくは0.000001~0.5モル、さらに好ましくは0.00001~0.4モル程度である。

【0027】[助触媒]本発明では、前記イミド系化合物触媒とともに助触媒を用いることもできる。助触媒として金属化合物が挙げられる。前記イミド系化合物触媒

と金属化合物とを併用することにより反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【0028】金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されないが、周期表2~15族の金属元素を用いる場合が多い。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素(周期表3~12族元素)が含まれる。なかでも、Mn、Co、Zr、Ce、Fe、V、Moなどが好ましく、特に、Mn、Coが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されず、例えば0~6価程度である。

【0029】金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物(複合酸化物を含む)、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキシ酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、イソポリ酸の塩、ヘテロポリ酸の塩などの無機化合物; 有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH(ヒドロキシ)、アルコキシ(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル(アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子(塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、 H_2O (アコ)、ホスフィン(トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど)のリン化合物、 NH_3 (アンミン)、NO、 NO_2 (ニトロ)、 NO_3 (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

【0030】金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物; 酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩; コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウム

などの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト又はバナジウム化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、コバルト化合物とマンガン化合物とを組み合わせると反応速度が著しく向上することが多い。また、価数の異なる複数の金属化合物（例えば、2価の金属化合物と3価の金属化合物）を組み合わせる用いるのも好ましい。

【0031】金属化合物の使用量は、例えば、前記イミド化合物1モルに対して、0.001～10モル、好ましくは0.005～3モル程度である。また、金属化合物の使用量は、反応成分（基質）1モルに対して、例えば0.0000001～0.1モル、好ましくは0.001～0.05モル程度である。

【0032】本発明では、また、助触媒として、少なくとも1つの有機基が結合した周期表15族又は16族元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩を用いることもできる。助触媒として前記有機塩を用いることにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【0033】前記有機塩において、周期表15族元素には、N、P、As、Sb、Biが含まれる。周期表16族元素には、O、S、Se、Teなどが含まれる。好ましい元素としては、N、P、As、Sb、Sが挙げられ、特に、N、P、Sなどが好ましい。

【0034】前記元素の原子に結合する有機基には、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換オキシ基などが含まれる。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1～30程度（好ましくは炭素数1～20程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数3～8程度の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチルなどの炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環基などが例示できる。好ましい炭化水素基には、炭素数1～30程度のアルキル基、炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基（特に、フェニル基又はナフ

チル基）などが含まれる。前記置換オキシ基には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基などが含まれる。

【0035】前記有機塩の代表的な例として、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、有機スルホニウム塩などの有機オニウム塩が挙げられる。有機アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリエチルフェニルアンモニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）アンモニウムクロリド、ジ（オクタデシル）ジメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウムクロリド、及び対応する第4級アンモニウムブロミドなどの、窒素原子に4つの炭化水素基が結合した第4級アンモニウム塩；ジメチルピペリジニウムクロリド、ヘキサデシルピリジニウムクロリド、メチルキノリニウムクロリドなどの環状第4級アンモニウム塩などが挙げられる。また、有機ホスホニウム塩の具体例としては、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）ホスホニウムクロリド、トリエチルフェニルホスホニウムクロリドなどの第4級ホスホニウムクロリド、及び対応する第4級ホスホニウムブロミドなどの、リン原子に4つの炭化水素基が結合した第4級ホスホニウム塩などが挙げられる。有機スルホニウム塩の具体例としては、トリエチルスルホニウムイオジド、エチルジフェニルスルホニウムイオジドなどの、イオウ原子に3つの炭化水素基が結合したスルホニウム塩などが挙げられる。

【0036】また、前記有機塩には、メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩などのアルキルスルホン酸塩（例えば、C₆₋₁₈アルキルスルホン酸塩）；ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル基で置換されていてもよいアリールスルホン酸塩（例えば、C₆₋₁₈アルキル-アリールスルホン酸塩）；スルホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）；ホスホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）なども含まれる。

【0037】有機塩の使用量は、例えば、前記イミド系化合物1モルに対して、0.001～0.1モル程度、好ましくは0.005～0.08モル程度である。

【0038】本発明では、また、助触媒として、強酸（例えば、pKa2（25℃）以下の化合物）を使用することもできる。好ましい強酸には、例えば、ハロゲン化水素、ハロゲン化水素酸、硫酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。強酸の使用量は、前記イミド系化合物1モルに対して、例えば0.001～3モル程度である。

【0039】本発明では、さらに、助触媒として、電子

吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物を用いることもできる。電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物の代表的な例として、ヘキサフルオロアセトン、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロフェニルケトン、ペンタフルオロフェニルケトン、安息香酸などが挙げられる。この化合物の使用量は、反応成分（基質）1モルに対して、例えば0.0001～3モル程度である。

【0040】また、本発明では、系内に、ラジカル発生剤やラジカル反応促進剤を存在させてもよい。このような成分として、例えば、ハロゲン（塩素、臭素など）、過酸（過酢酸、*m*-クロロ過安息香酸など）、過酸化物（過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド（TBHP）等のヒドロペルオキシドなど）、硝酸又は亜硝酸若しくはそれらの塩、二酸化窒素、ベンズアルデヒド等のアルデヒド（目的化合物である芳香族カルボン酸又は芳香族カルボン酸無水物に対応するアルデヒドなど）などが挙げられる。これらの成分を系内に存在させると、反応が促進される場合がある。前記成分の使用量は、前記イミド系化合物1モルに対して、例えば0.001～3モル程度である。

【0041】〔芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物〕本発明では、反応成分（基質）として、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物を用いる。芳香環に結合しているアルキル基又はその低次酸化基の数は、合計で1～6個（好ましくは1～4個）程度である。該芳香族化合物は単独で又は2種以上の混合物で用いられる。

【0042】前記芳香環には、ベンゼン環、ナフタレン環、アセナフチレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピレン環などの芳香族炭素環；フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、ピリジン環、4-オキソ-1, 4-ジヒドロピリジン環、2-オキソ-1, 2-ジヒドロピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環、4-オキソ-4H-ピラン環、2-オキソ-2H-ピラン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾトリアゾール環、キナゾリン環、フタラジン環、1, 8-ナフチリジン環、アクリジン環、フェナジン環、クロモン環などの酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を1～3程度有する芳香族性複素環などが挙げられる。これらの芳香族性環は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基（例えば、カルボキシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換アミノ基、ニトロ基など）を有していてもよく、また、芳香族性環又は非芳香族性環が縮合していてもよい。

【0043】前記芳香環に結合したアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル基などの第1級又は第2級アルキル基が挙げられる。これらの中でも、C₁₋₄アルキル基、特にメチル基、エチル基、イソプロピル基などのC₁₋₃アルキル基が好ましい。

【0044】前記アルキル基の低次酸化基とは、1位の炭素原子がカルボキシル基又はその等価体には酸化されていない低次の酸化基を意味し、例えば、ヒドロキシアリル基、ホルミル基、ホルミルアルキル基、オキソ基を有するアルキル基などが含まれる。

【0045】前記ヒドロキシアリル基として、例えば、ヒドロキシメチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。ホルミルアルキル基として、例えば、ホルミルメチル、1-ホルミルエチル、2-ホルミルエチル、1-ホルミルプロピル基などが挙げられる。オキソ基を有するアルキル基として、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ペンタノイル、ヘキサノイル基などの脂肪族アシル基等が挙げられる。これらの中でも、C₁₋₄アルキル基（特に、C₁₋₃アルキル基）に対応する低次酸化基が好ましい。

【0046】前記アルキル基やその低次酸化基は、反応を阻害しない範囲で各種の置換基を有していてもよい。

【0047】芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が結合している芳香族化合物の代表的な例として、例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン（クメン）、*n*-プロピルベンゼン、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-トルイル酸（2-メチル安息香酸）、*m*-トルイル酸（3-メチル安息香酸）、*p*-トルイル酸（4-メチル安息香酸）、4-クロロ-1-メチルベンゼン、2-メトキシ-1-メチルベンゼン、3-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-エトキシ-1-メチルベンゼン、4-イソプロポキシ-1-メチルベンゼン、2-アセトキシ-1-メチルベンゼン、3-アセトキシ-1-メチルベンゼン、4-アセトキシ-1-メチルベンゼン、4-プロピオニルオキシ-1-メチルベンゼン、4-メトキシカルボニル-1-メチルベンゼン、4-エトキシカルボニル-1-メチルベンゼン、4-アミノ-1-メチルベンゼン、4-ジメチルアミノ-1-メチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、メチルアントラセン、ベンジルアルコール、1-ヒドロキシエチルベンゼン、ベンズアルデヒド、アセトフェノン、プロピオフェノン、*o*-カルボキシベンズアルデヒド、*m*-カルボキシベンズアルデヒド、*p*-

カルボキシベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンジルアルコール、*m*-ヒドロキシベンジルアルコール、*p*-ヒドロキシベンジルアルコール、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2-メチルピリジン (α -ピコリン)、3-メチルピリジン (β -ピコリン)、4-メチルピリジン (γ -ピコリン)、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、3-イソプロピルピリジン、4-メチルインドール、5-メチルインドール、7-メチルインドール、2-メチルキノリン、3-メチル-4-ピロン、*N*-置換又は無置換-3-メチル-4-ピリドン、2-クロロ-4-メチルピリジンなどの芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が1個結合している化合物；*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1-エチル-4-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、キシレノール（例えば、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールなど）、チモール（6-イソプロピル-*m*-クレゾール）、メチルベンズアルデヒド（トルアルデヒド）、ジメチル安息香酸（例えば、2, 3-ジメチル安息香酸、2, 4-ジメチル安息香酸、3, 5-ジメチル安息香酸など）、4, 5-ジメチルフタル酸、4, 6-ジメチルイソフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 2-ジメチルベンゼン、3, 4, 5, 6-テトラブromo-1, 2-ジメチルベンゼン、2, 3-ジメチルニトロベンゼン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、2, 3-ジメチルピリジン（2, 3-ールチジン）、2, 4-ジメチルピリジン（2, 4-ールチジン）、2, 5-ジメチルピリジン（2, 5-ールチジン）、3, 5-ジメチルピリジン（3, 5-ールチジン）、2, 6-ジメチルピリジン（2, 6-ールチジン）、2-エチル-4-メチルピリジン、3, 5-ジメチル-4-ピロン、*N*-置換又は無置換-3, 5-ジメチル-4-ピリドンなどの芳香環にアルキル基又はその低次酸化基が2個結合している化合物；1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン（プソイドクメン）、1, 3, 5-トリメチルベンゼン（メシチレン）、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン（デュレン）、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルベンゼン、ジメチルベンジルアルコール、ジメチルベンズアルデヒド、2, 4, 5-トリメチル安息香酸、トリメチルアントラセン、2, 3, 4-トリメチルピリジン、2, 3, 5-トリメチルピリジン、2, 3, 6-トリメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンなどの芳香

環にアルキル基又はその低次酸化基が3個以上結合している化合物が挙げられる。

【0048】本発明の製造法によれば、芳香環に結合しているアルキル基又はその低次酸化基が効率よく酸化されてカルボキシル基に変換され、対応する芳香族カルボン酸（モノカルボン酸又はポリカルボン酸）が生成する。例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ベンズアルデヒド、これらの混合物からは安息香酸；*p*-キシレン、*p*-イソプロピルトルエン、*p*-ジイソプロピルベンゼン、*p*-トルアルデヒド、*p*-トルイル酸、*p*-カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物からはテレフタル酸；*m*-キシレン、*m*-トルアルデヒド、*m*-カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物からはイソフタル酸；プソイドクメン、ジメチルベンズアルデヒド、ジメチル安息香酸、これらの混合物からはトリメリット酸；デュレン、トリメチルベンズアルデヒド、トリメチル安息香酸、これらの混合物からはピロメリット酸；3-メチルキノリン等からは3-キノリンカルボン酸がそれぞれ収率よく得られる。 β -ピコリンからはニコチン酸が得られる。

【0049】本発明は、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基を複数個有する場合でも、それらの置換基を効率よく酸化するので、芳香族ポリカルボン酸の製造に有利である。

【0050】〔酸素〕酸素としては、分子状酸素及び発生期の酸素の何れを使用してもよい。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素や空気、希釈空気を使用してもよい。酸素は系内で発生させてもよい。酸素の使用量は、基質の種類によっても異なるが、通常、基質1モルに対して0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多い。

【0051】〔反応〕反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては、例えば、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；*t*-ブタノール、*t*-アミルアルコールなどのアルコール類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ヘキサ酸などの有機酸；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類などが例示でき、これらの溶媒は混合して使用してもよい。上記の溶媒の中でも、有機酸等のプロトン性有機溶媒及びニトリル類などが好ましい。特に好ましい溶媒は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸などの低級脂肪酸である。なお、反応生成物である芳香族カルボン酸も反応溶媒として機能する。

【0052】本発明の方法では、反応を120℃以上

(例えば120～220℃程度)の温度で行う。反応温度が120℃未満の場合には、反応速度が著しく遅く、芳香族カルボン酸を効率よく製造することができない。反応温度は、好ましくは140℃以上(例えば140～210℃程度)である。

【0053】反応圧力は、常圧、加圧下の何れであつてもよい。反応圧力は、例えば、常圧(0.1MPa)～10MPa程度、好ましくは1MPa～8MPa程度であるが、それ以上であつてもよい。反応は、酸素の存在下又は酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式等の慣用の方法により行うことができる。

【0054】反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0055】本発明の製造方法で得られた芳香族カルボン酸は、ポリアミド(ナイロン)やポリエステル原料、精密化学品の中間原料などとして利用できる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、腐食性の強い試剤を用いる必要がないので、特殊な反応設備を使用することなく、効率よく芳香族カルボン酸を製造できる。本発明は、特に、芳香族ポリカルボン酸の製造に有利である。また、イミド系化合物触媒の活性を長期間維持しつつ芳香族カルボン酸を製造することができる。

【0057】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0058】実施例1

攪拌機を備えた500mlのチタン製オートクレーブに、p-キシレン12.00g、酢酸107.03g、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミド(N-ヒドロキシナフタル酸イミド)0.962g(p-キシレンに対して2モル%)、酢酸コバルト4水和物0.112g、酢酸マンガン4水和物0.277gを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素3MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、4時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけ、急冷した。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-キシレンの転化率は100%であり、テレフタル酸が83%の収率で生成していた。

【0059】実施例2

攪拌機を備えた500mlのチタン製オートクレーブに、p-キシレン12.00g、酢酸107.03g、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミド0.241g(p-キシレンに対して0.5モル%)、酢酸コバルト4水和物0.112g、酢酸マンガン4水和物0.277gを仕込んだ。オートクレーブ内

を酸素2MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、1時間攪拌した。オートクレーブを冷水につけ、急冷した。さらに、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドを0.241g加え、酸素2MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、1時間攪拌した。オートクレーブを冷水につけ、急冷した。同様の操作(触媒の添加と反応)をさらに2回繰り返した。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-キシレンの転化率は100%であり、テレフタル酸が88%の収率で生成していた。

【0060】実施例3

攪拌機を備えた500mlのチタン製オートクレーブに、p-トルイル酸15.36g、酢酸104.0g、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミド0.239g(p-トルイル酸に対して1モル%)、酢酸コバルト4水和物0.112g、酢酸マンガン4水和物0.277gを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素2MPa(ゲージ圧)及び窒素2MPa(ゲージ圧)で加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を150℃に保ち、1時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけ、急冷した。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は81%であり、テレフタル酸が77%の収率で生成していた。

【0061】実施例4

反応温度を170℃とした以外は実施例3と同様の操作を行った。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は82%であり、テレフタル酸が78%の収率で生成していた。

【0062】実施例5

N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドの代わりに、N,N'-ジヒドロキシ-1,8;4,5-ナフタレントトラカルボン酸ジイミドを0.168g(p-トルイル酸に対して0.5モル%)を用いた以外は実施例4と同様の操作を行った。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は86%であり、テレフタル酸が83%の収率で生成していた。

【0063】実施例6

反応温度を190℃とした以外は実施例5と同様の操作を行った。反応生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、p-トルイル酸の転化率は84%であり、テレフタル酸が80%の収率で生成していた。

【0064】実施例7

攪拌機、冷却管、マスフロー、圧力調節器を備え付けた1Lのチタン製オートクレーブに、β-ピコリン80.00g、酢酸311.3g、N-ヒドロキシ-1,8-

17

ナフタレンジカルボン酸イミド5.496g (β -ピコリンに対して3モル%)、酢酸コバルト4水和物1.070g、酢酸マンガン4水和物1.053gを仕込んだ。空気を流通しながら、1MPa (ゲージ圧)、温度

18

140℃の条件で、反応を3時間行った。反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、 β -ピコリンの転化率は51%であり、ニコチン酸が45%の収率で生成していた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA06 AA08 BA21A BA21B
BC62A BC62B BC67A BC67B
BE08B BE13A BE13B BE33A
BE38A BE38B CB07 DA02
FA01 FB04
4H006 AA02 AC46 BA16 BA20 BA32
BA51 BE30 BJ50
4H039 CA65 CC30